

SUBSTRATE FOR DISPLAY DEVICE

Publication number: JP2003118045
Publication date: 2003-04-23
Inventor: ARAKAWA KOHEI; AONO TOSHIAKI; KOSEKI KEISUKE
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD
Classification:
- international: **G02F1/1333; B32B27/00; B32B27/20; C08K3/00; C08L101/00; G02B1/10; G02F1/13; B32B27/00; B32B27/20; C08K3/00; C08L101/00; G02B1/10; (IPC1-7): B32B27/20; B32B27/00; C08K3/00; C08L101/00; G02B1/10; G02F1/1333**
- European:
Application number: JP20010319685 20011017
Priority number(s): JP20010319685 20011017

Report a data error here

Abstract of JP2003118045

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a substrate for a display device easily made lightweight and thin, strong against an impact, having excellent gas barrier properties and showing high capacity in a wide zone. **SOLUTION:** The substrate for the display device is constituted by providing at least one gas barrier layer, which contains inorganic particles containing ultrafine particles with a weight means particle size (D50) of 10-200 nm and an aspect ratio of below 20 and an organic material, between water vapor barrier layers with a water vapor permeability (0-40 deg.C, humidity of 90% RH) of 2 g/m²/day/atm or less. Alternatively, the substrate for the display device is constituted by providing at least one gas barrier layer, which contains inorganic particles containing ultrafine particles with a weight mean particle size (D50) of 10-20 nm and an aspect ratio of below 20 and the organic material, between water vapor barrier layers with a water vapor permeability (25 deg.C, humidity of 90% RH) of 2 g/m²/day/atm or less.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-118045

(P2003-118045A)

(43) 公開日 平成15年4月23日 (2003.4.23)

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | チャート*(参考) |
|--------------------------------------|-------|--------------------------------|------------------------------|
| B 3 2 B 27/20 27/00 | 1 0 1 | B 3 2 B 27/20 27/00 | Z 2 H 0 9 0 A 2 K 0 0 9 |
| C 0 8 K 3/00 C 0 8 L 101/00 | | C 0 8 K 3/00 C 0 8 L 101/00 | 1 0 1 4 F 1 0 0 4 J 0 0 2 |
| 審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 16 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2001-319685(P2001-319685)

(22) 出願日 平成13年10月17日 (2001. 10. 17)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 荒川 公平

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 青野 俊明

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100107515

弁理士 廣田 浩一 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表示装置用基板

(57) 【要約】

【課題】 軽量化・薄型化が容易で、衝撃に強く、ガスバリア性に優れ、広帯域において高性能を示す表示装置用基板の提供。

【解決手段】 水蒸気透過率 (0~40℃、湿度90% RH) が、 $2g/m^2 \cdot day \cdot atm$ 以下である水蒸気バリア層間に、重量平均粒径 (D50) が10~200nm、アスペクト比が20未満の超微粒子を含む無機粒子と、有機素材とを含むガスバリア層を少なくとも一層有することを特徴とする表示装置用基板である。水蒸気透過率 (25℃、湿度90% RH) が、 $2g/m^2 \cdot day \cdot atm$ 以下である水蒸気バリア層間に、重量平均粒径 (D50) が10~200nm、アスペクト比が20未満の超微粒子を含む無機粒子と、有機素材とを含むガスバリア層を少なくとも一層有することを特徴とする表示装置用基板である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水蒸気透過率（0～40℃、湿度90%RH）が、 $2g/m^2 \cdot day \cdot atm$ 以下である水蒸気バリア層間に、重量平均粒径（D50）が10～200nm、アスペクト比が20未満の超微粒子を含む無機粒子と、有機素材とを含むガスバリア層を少なくとも一層有することを特徴とする表示装置用基板。

【請求項2】 水蒸気透過率（25℃、湿度90%RH）が、 $2g/m^2 \cdot day \cdot atm$ 以下である水蒸気バリア層間に、重量平均粒径（D50）が10～200nm、アスペクト比が20未満の超微粒子を含む無機粒子と、有機素材とを含むガスバリア層を少なくとも一層有することを特徴とする表示装置用基板。

【請求項3】 ガスバリア層における酸素透過率（0～40℃、湿度65%RH以下）が、 $5cc/m^2 \cdot day \cdot atm$ 以下である請求項1又は2に記載の表示装置用基板。

【請求項4】 有機素材が、オルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物、及び、該オルガノシランの部分縮合物、の少なくともいずれかを含む請求項1から3のいずれかに記載の表示装置用基板。

【請求項5】 有機素材が、更に、オルガノポリシロキサン、シリル基含有ビニル系重合体、シリル基含有フッ素系重合体、ポリビニルアルコール、及び、エチレンービニルアルコール共重合体の少なくともいずれかを含む請求項1から4のいずれかに記載の表示装置用基板。

【請求項6】 有機素材が硬化された請求項1から5のいずれかに記載の表示装置用基板。

【請求項7】 無機粒子における、重量平均粒径（D50）が10～200nmの超微粒子の割合が、少なくとも1質量%である請求項1から6のいずれかに記載の表示装置用基板。

【請求項8】 水蒸気バリア層が、ノルボルネン樹脂を含む請求項1から7のいずれかに記載の表示装置用基板。

【請求項9】 水蒸気透過率（0～40℃、湿度90%RH）が、 $2g/m^2 \cdot day \cdot atm$ 以下である水蒸気バリア層上に、有機素材及び無機粒子生成物質を含有するガスバリア層形成用材料を塗布し、更に前記水蒸気バリア層を積層し、有機素材を硬化させて得られることを特徴とする表示装置用基板。

【請求項10】 水蒸気バリア層形成用材料と、有機素材及び無機粒子生成物質を含有するガスバリア層形成用材料とを共押し出しして得られ、水蒸気透過率（0～40℃、湿度90%RH）が $2g/m^2 \cdot day \cdot atm$ 以下である水蒸気バリア層間に、ガスバリア層を少なくとも一層有することを特徴とする表示装置用基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、パソコン、AV機

器、携帯電話、情報通信機器、ゲームやシミュレーション機器、及び、車載用のナビゲーションシステム等、種々の分野の表示装置等に好適な液晶表示装置に用いられる表示装置用基板に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、情報機器、通信機器等に、STN型液晶表示装置、MIN液晶表示装置、TFT液晶表示装置等が使用されている。これらの液晶表示装置用の基板としては、厚み1mm以下のホウケイ酸ガラス板、ソーダライムガラス板、無アルカリガラス板等が用いられている。しかし、ガラス基板は、耐衝撃性が低く、落下によって割れる等の問題があるため、プラスチック基板で代替させるニーズが高い。

【0003】 しかし、プラスチック基板は、ガラス基板に比べ、酸素等に対するガスバリア性が低い。このため、好適に液晶の性能を維持するためには、高いガスバリア性が要求され、プラスチック基板にガスバリア性を付与する技術が種々検討されている。

【0004】 例えば、特許第3054235号公報では、ガスバリア層として、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ビニルアルコール及びその共重合体等の樹脂で形成された層や、二酸化珪素等の無機化合物等の蒸着層等が開示されている。また、特許第3059866号には、厚み0.0015～0.25mmの超薄ガラスをプラスチックに貼り付ける方法が開示されている。

【0005】 しかし、ポリビニルアルコール等の有機物で、所望のガスバリア性を有する層を形成するには、厚い層を形成することが必要とされる。又、温度によってガスバリア特性が大きく影響を受ける。無機化合物を用いれば、層の厚みを薄くすることはできるが、応力が加わるとひびが入る等の問題、高コストになる問題等がある。超薄ガラスを用いる場合には、超薄ガラスが割れ易く、歩留まり良く貼合することが技術的に困難であり、高コストになる問題等がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、軽量化・薄型化が容易で、衝撃に強く、ガスバリア性に優れ、広帯域において高性能を示す表示装置用基板を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

<1> 水蒸気透過率（0～40℃、湿度90%RH）が、 $2g/m^2 \cdot day \cdot atm$ 以下である水蒸気バリア層間に、重量平均粒径（D50）が10～200nm、アスペクト比が20未満の超微粒子を含む無機粒子と、有機素材とを含むガスバリア層を少なくとも一層有することを特徴とする表示装置用基板である。

< 2 > 水蒸気透過率 (25℃、湿度90%RH) が、 $2g/m^2 \cdot day \cdot atm$ 以下である水蒸気バリア層間に、重量平均粒径(D50)が10~200nm、アスペクト比が20未満の超微粒子を含む無機粒子と、有機素材とを含むガスバリア層を少なくとも一層有することを特徴とする表示装置用基板である。

< 3 > ガスバリア層における酸素透過率(0~40℃、湿度65%RH以下)が、 $500/m^2 \cdot day \cdot atm$ 以下である前記< 1 >又は< 2 >に記載の表示装置用基板である。

< 4 > 有機素材が、オルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物、及び、該オルガノシランの部分縮合物、の少なくともいずれかを含む前記< 1 >から< 3 >のいずれかに記載の表示装置用基板である。

【0008】< 5 > 有機素材が、更に、オルガノポリシロキサン、シリル基含有ビニル系重合体、シリル基含有フッ素系重合体、ポリビニルアルコール、及び、エチレンービニルアルコール共重合体の少なくともいずれかを含む前記< 1 >から< 4 >のいずれかに記載の表示装置用基板である。

< 6 > 有機素材が硬化された前記< 1 >から< 5 >のいずれかに記載の表示装置用基板である。

< 7 > 無機粒子における、重量平均粒径(D50)が10~200nmの超微粒子の割合が、少なくとも1質量%である前記< 1 >から< 6 >のいずれかに記載の表示装置用基板である。

< 8 > 水蒸気バリア層が、ノルボルネン樹脂を含む前記< 1 >から< 7 >のいずれかに記載の表示装置用基板である。

< 9 > 水蒸気透過率(0~40℃、湿度90%RH)が、 $2g/m^2 \cdot day \cdot atm$ 以下である水蒸気バリア層上に、有機素材及び無機粒子生成物質を含有するガスバリア層形成用材料を塗布し、更に前記水蒸気バリア層を被覆し、有機素材を硬化させて得られることを特徴とする表示装置用基板である。

< 10 > 水蒸気バリア層形成用材料と、有機素材及び無機粒子生成物質を含有するガスバリア層形成用材料とを共押し出しして得られ、水蒸気透過率(0~40℃、湿度90%RH)が $2g/m^2 \cdot day \cdot atm$ 以下である水蒸気バリア層間に、ガスバリア層を少なくとも一層有することを特徴とする表示装置用基板である。

【0009】又、本発明においては、以下の態様が好ましい。

< 11 > ガスバリア層における酸素透過率(0~40℃、湿度65%RH以下)が、 $500/m^2 \cdot day \cdot atm$ 以下である前記< 9 >又は< 10 >に記載の表示装置用基板である。

< 12 > 有機素材が、オルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物、及び、該オルガノシランの部分縮合物、の少なくともいずれかを含む前記< 9 >から< 11

>のいずれかに記載の表示装置用基板である。

【0010】< 13 > 有機素材が、更に、オルガノポリシロキサン、シリル基含有ビニル系重合体、シリル基含有フッ素系重合体、ポリビニルアルコール、及び、エチレンービニルアルコール共重合体の少なくともいずれかを含む前記< 9 >から< 12 >のいずれかに記載の表示装置用基板である。

< 14 > 無機粒子における、重量平均粒径(D50)が10~200nmの超微粒子の割合が、少なくとも1質量%である前記< 9 >から< 13 >のいずれかに記載の表示装置用基板である。

< 15 > 水蒸気バリア層が、ノルボルネン樹脂を含む前記< 9 >から< 14 >のいずれかに記載の表示装置用基板である。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の表示装置用基板を詳細に説明する。本発明の表示装置用基板は、水蒸気バリア層間に、ガスバリア層を少なくとも一層有し、必要に応じてその他の層を有する。

【0012】【ガスバリア層】

<酸素透過率>前記ガスバリア層における酸素透過率(0~40℃、湿度65%RH以下)としては、 $500/m^2 \cdot atm \cdot day$ 以下であるのが好ましく、 $200/m^2 \cdot atm \cdot day$ 以下であるのがより好ましい。前記ガスバリア層は、水蒸気バリア層で挟まれているため、低湿度における酸素透過率を抑えることができれば、表示装置用基板全体として高いガスバリア性が達成される。

【0013】前記ガスバリア層における酸素透過率(25℃、湿度90%RH)としては、ガスバリア性の点で、 $0.500/m^2 \cdot day \cdot atm$ 以下であるのが好ましく、 $0.400/m^2 \cdot day \cdot atm$ 以下であるのがより好ましい。尚、前記酸素透過率は、ガス透過率測定装置(OX-TRAN2/20、モコン社製)により求めた値である。

【0014】<ガスバリア層の組成>前記ガスバリア層は、無機粒子及び有機素材を含み、必要に応じてその他の成分を含有する。

—無機粒子—

前記無機粒子は、重量平均粒径(D50)が10~200nm、アスペクト比が20未満の超微粒子を含有する必要がある。該重量平均粒径(D50)が10~100nmの超微粒子を含むのが好ましい。該無機粒子における、前記超微粒子の割合としては、少なくとも1質量%が好ましく、10質量%以上がより好ましい。前記超微粒子が含まれないと、無機粒子を含有させることによるガスバリア性向上効果が奏されない。

【0015】前記無機粒子としては、例えば、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、ケイ酸塩、窒化物、及び、各種金属粉等のほか、各種無機層状化合物等が挙げられ

る。

【0016】前記酸化物としては、例えば、酸化ジルコニウム、シリカ、珪藻土、アルミナ（アルミナゾル等）、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化スズ、酸化アンチモン、フェライト類等が挙げられる。前記水酸化物としては、例えば、水酸化ジルコニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム等が挙げられる。前記炭酸塩としては、例えば、炭酸ジルコニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、炭酸バリウム、ドーナイト、ハイドロタルサイト等が挙げられる。前記硫酸塩としては、例えば、硫酸ジルコニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、石膏繊維等が挙げられる。

【0017】前記ケイ酸塩としては、例えば、ケイ酸ジルコニウム、ケイ酸カルシウム（ウォラストナイト、ゾノトライト）、タルク、クレー、マイカ、モンモリロナイト、ベントナイト、活性白土、セピオライト、イモゴライト、セリサイト、ガラス繊維、ガラスビーズ、シリカ系バルン等が挙げられる。前記窒化物としては、例えば、窒化ジルコニウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素等が挙げられる。前記各種金属粉としては、例えば、ジルコニウム等の粒子が挙げられる。

【0018】前記無機層状化合物としては、天然スメクタイト、合成スメクタイト等のスメクタイト、膨潤性合成雲母、パーミキュライト等の膨潤性の無機層状化合物が特に好適に挙げられる。前記スメクタイトは、中心にSiが入ったSi-O四面体が平面に広がった四面体シートと、Al、Mg等の金属原子が中心に入った八面体シートと、が2:1で構成された構造を有する。前記スメクタイトにおいて、四面体型ではSiがAlに置換された構造、八面体型ではAlがMgに置換された構造となっているため、スメクタイトの結晶層は、プラス電荷が不足し、表面電荷がマイナスとなっている。前者の場合、四面体置換型（四面体荷電体）であり、例えば、バイデライト、ゾノトライト、ボルコンスコアイト、サボナイト、等が挙げられる。後者の場合、八面体置換型（八面体荷電体）であり、例えば、モンモリロナイト、ヘクトライト、スチープンサイト等が挙げられる。

【0019】前記スメクタイトのうち、天然スメクタイトとしては、モンモリロナイト、サボナイト、ヘクトライト、等が製品化されている。合成スメクタイトとしては、サボナイト、ヘクトライト、スチープンサイト、等が製品化されている。

【0020】前記膨潤性の無機層状化合物としては、一般式A(B, C)2-3Si4O10(OH, F, O)2【但し、Aは、Na及びLiの何れか、B及びCは、Mg及びLiの何れかである】等で表される。

【0021】前記膨潤性合成雲母としては、例えば、NaテトラシクマイカNaMg2, 5(Si4O10)

F2, Na又はLiテオライト(NaLi)Mg2Li(Si4O10)F2, Na又はLiヘクトライト(NaLi)1/3Mg2/3Li1/3(Si4O10)F2, 等が挙げられる。

【0022】前記無機層状化合物の中でも、水による膨潤度が大きく、水中で容易に分散し安定したゾルを形成し易い点で、ベントナイト、膨潤性合成雲母等が好ましく、特に、膨潤性合成雲母が好適である。

【0023】前記無機粒子としては、以上のほか、チタン酸カリウム、MOS、チタン酸ジルコン酸鉛、アルミニウムボレート、硫化モリブデン、炭化ケイ素、ホウ酸亜鉛等が挙げられる。これらの無機粒子は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0024】前記ガスバリア層における、前記無機粒子の含有量としては、1~90体積%が好ましく、5~70体積%がより好ましく、10~50体積%が更に好ましい。前記無機粒子の含有量が、1体積%未満であると、ガスバリア性が充分でないことがある一方、90体積%を超えると、製膜性が良好でないことがある。

【0025】有機素材-

前記有機素材としては、前記無機粒子が、前記ガスバリア層に好適に分散可能であれば特に制限はないが、前記無機粒子がガスバリア層中で良好に分散され、ガスバリア性が高い点で、オルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物、該オルガノシランの部分縮合物、オルガノポリシロキサン、シリル基含有ビニル系重合体、シリル基含有フッ素系重合体、ポリビニルアルコール、及び、エチレン-ビニルアルコール共重合体の少なくともいずれれかを含むのが好ましい。

【0026】--オルガノシラン--

前記オルガノシランとしては、特に制限はないが、下記一般式(a)で表されるオルガノシランが好ましい。

一般式(a): $R_1nSi(OR_2)4-n$

【0027】但し、一般式(a)において、R1は、同一又は異なる炭素数1~8の有機基である。R2は、同一又は異なる炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~6のアシル基、及び、フェニル基の少なくともいずれかである。nは0~2の整数である。

【0028】一般式(a)において、R1としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基等のアルキル基、γ-クロロプロピル基、ビニル基、3, 3, 3-トリフロロプロピル基、γ-グリシドキシプロピル基、γ-メタクリロキシプロピル基、γ-メルカプトプロピル基、フェニル基、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル基等が挙げられる。一般式(a)において、R2が炭素数1~5のアルキル基である場合、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基等が挙げられる。

又、R2が炭素数1~6のアシル基である場合、例え

ば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、カプロイル基等が挙げられる。R₂としては、表示装置用基板におけるガスバリア性に優れる点で、アルキル基が特に好ましい。

【0029】一般式(a)におけるnの値としては、3以上であると、高分子量化できず好ましくないことがある。一般式(a)において、nが0であるオルガノシランとしては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラアセチルオキシシラン、及び、テトラフェノキシシラン等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0030】一般式(a)において、nが1であるオルガノシランとしては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ペンチルトリメトキシシラン、n-ペンチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリエトキシシラン。

【0031】ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイド

プロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン類のほか、メチルトリアセチルオキシシラン、メチルトリフェノキシシラン等が挙げられる。これらの中でも、トリアルコキシシラン類が好ましく、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等が好ましい。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0032】一般式(a)において、nが2であるオルガノシランとしては、例えば、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ-n-プロピルジメトキシシラン、ジ-n-プロピルジエトキシシラン、ジ-i-プロピルジメトキシシラン、ジ-i-プロピルジエトキシシラン、ジ-n-ブチルジメトキシシラン、ジ-n-ブチルジエトキシシラン、n-ペンチル・メチルジメトキシシラン、n-ペンチル・メチルジエトキシシラン、シクロヘキシル・メチルジメトキシシラン、シクロヘキシル・メチルジエトキシシラン、フェニル・メチルジメトキシシラン、フェニル・メチルジエトキシシラン。

【0033】ジ-n-ペンチルジメトキシシラン、ジ-n-ペンチルジエトキシシラン、ジ-n-ヘキシルジメトキシシラン、ジ-n-ヘキシルジエトキシシラン、ジ-n-ヘプチルジメトキシシラン、ジ-n-ヘプチルジエトキシシラン、ジ-n-オクチルジメトキシシラン、ジ-n-オクチルジエトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどのジアルコキシシラン類のほか、ジメチルジアセチルオキシシラン、ジメチルジアフェノキシシラン等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

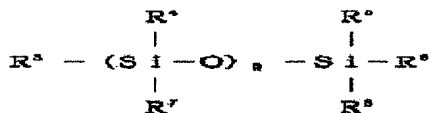
【0034】以上の一般式(a)で表されるオルガノシランにおいては、R₁S₁i(O R₂)₃で表されるオルガノシランが、40モル%以上を占めるのが好ましく、50モル%以上を占めるのがより好ましい。

【0035】前記オルガノシランは、得られるガスバリア層の強度に優れる点で、加水分解物、部分縮合物等として用いるのが好ましい。前記ガスバリア層における、前記オルガノシランの含有量としては、10~99体積%が好ましく、30~95体積%がより好ましい。

【0036】--オルガノポリシロキサンの前記オルガノポリシロキサンとしては、特に制限はないが、下記一般式(b)で表されるオルガノポリシロキサンが好ましい。

【0037】一般式(b)

【化1】



【0038】一般式(b)において、R3~R8は、同一又は異なる炭素数1~8の有機基を表す。R3~R8は、アルコキシ基及び水酸基のいずれかを含む。mは1以上である。

【0039】R3~R8で表される炭素数1~8の有機基としては、例えば、γ-クロロプロピル基、β,β,γ-トリクロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基、ビニル基、フェニル基、γ-メタクリルオキシプロピル基等の(メタ)アクリル酸エステル基、γ-グリシドキシプロピル基等のエポキシ含有アルキル基、γ-メルカプトプロピル基等のメルカプト含有アルキル基、γ-アミノプロピル基等のアミノアルキル基、γ-イソシアネートプロピル基等のイソシアネート含有アルキル基、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基等の直鎖状若しくは分岐状アルキル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等の脂環状アルキル基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基等の直鎖状若しくは分岐状アルコキシ基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バネリル基、カプロイル基等のアシル基等が挙げられる。

【0040】前記オルガノポリシロキサンは、得られるガスバリア層の強度に優れる点で、加水分解物、部分縮合物等として用いるのが好ましい。

【0041】前記加水分解物又は部分縮合物を得る場合、その加水分解又は縮合における反応性の点で、一般式(b)においては、mが1以上で、かつ、ポリスチレン換算の重量平均分子量が150~10,000であるオルガノポリシロキサンが好ましい。該オルガノポリシロキサンにおけるポリスチレン換算の重量平均分子量としては、200~8,000であるのがより好ましい。前記ポリスチレン換算の重量平均分子量が、150未満であると、形成されるガスバリア層に亀裂が生じ易く、ガスバリア性が悪化することがある一方、10,000を超えると、形成されるガスバリア層の硬化が不十分となり易く、そのため得られるガスバリア層の硬度が低下し、ガスバリア性が悪化することがある。

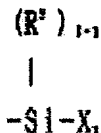
【0042】前記ガスバリア層における、前記オルガノポリシロキサンの含有量としては、10~99体積%が好ましく、30~95体積%がより好ましい。

【0043】—シリル基含有ビニル系重合体—
前記シリル基含有ビニル系重合体は、主鎖がビニル系重合体からなり、その末端又は側鎖に、加水分解性基及び水酸基の少なくともいずれかと結合したケイ素原子を含むシリル基を有するのが好ましい。該シリル基は、前記重合体1分子中に、1以上有するのが好ましく、2以上有するのがより好ましい。該シリル基としては、下記—

般式(c)で表されるのが好ましい。

【0044】—般式(c)

【化2】



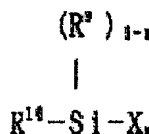
【0045】—般式(c)において、Xは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基、アミノキシ基、フェノキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基等の加水分解性基、及び、水酸基の少なくともいずれかである。R'は、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、及び、炭素数1~10のアラルキル基の少なくともいずれかである。nは1~3の整数である。

【0046】前記シリル基含有ビニル系重合体は、

(イ) ヒドロシラン化合物を、炭素-炭素二重結合を有するビニル系重合体と反応させて製造してもよく、又、
(ロ) 下記一般式(d)で表されるシラン化合物と、各種ビニル系化合物とを重合して製造してもよく、その製造方法は特に限定されるものではない。

【0047】—般式(d)

【化3】



【0048】—般式(d)において、X、R'、及び、nは、一般式(c)と同様である。R¹⁴は、重合性二重結合を有する有機基である。

【0049】ここで、前記(イ)の製造方法で用いられるヒドロシラン化合物としては、例えばメチルジクロルシラン、トリクロルシラン、フェニルジクロルシラン等のハロゲン化シラン類；メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシランなどのアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシラン、トリアセトキシシランなどのアシロキシシラン類；メチルジアミノキシシラン、トリアミノキシシラン、ジメチルアミノキシシラン、トリアミノシラン等のアミノシラン類；などが挙げられる。

【0050】前記(イ)の製造方法で用いられるビニル系重合体としては、水酸基を含む重合体以外であれば特に限定はなく、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、

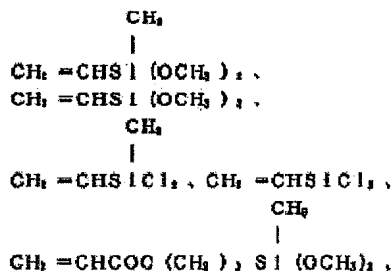
(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリル酸、イタコン酸、フマル酸等のカルボン酸と、無水マレイン酸等との酸無水物；グリシジ

ル（メタ）アクリレート等のエポキシ化合物；ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、アミノエチルビニルエーテル等のアミノ化合物；（メタ）アクリルアミド、イタコン酸ジアミド、 α -エチルアクリルアミド、クロトンアミド、フマル酸ジアミド、マレイン酸ジアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド等のアミド化合物；アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等から選ばれるビニル系化合物を共重合したビニル系重合体等が好ましい。

【0051】前記（ロ）の製造方法で用いられるシラン化合物としては、例えば以下に示す具体例が好適に挙げられる。

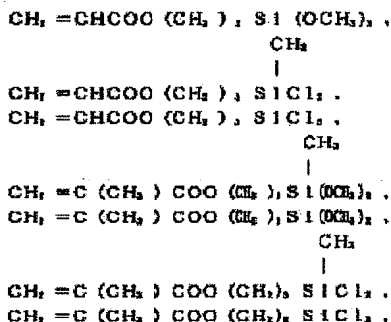
【0052】

【化4】



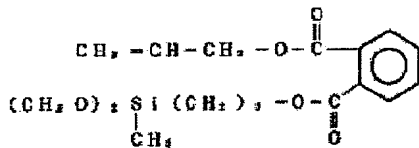
【0053】

【化5】



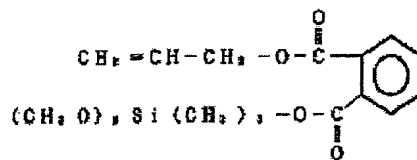
【0054】

【化6】



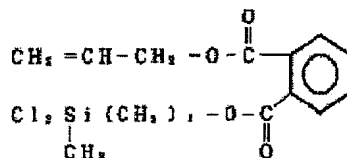
【0055】

【化7】



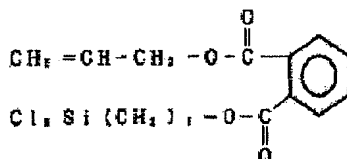
【0056】

【化8】



【0057】

【化9】



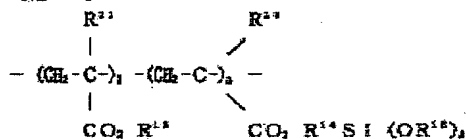
【0058】また、前記（ロ）の製造方法で用いられるビニル系化合物としては、前記（イ）の製造方法でビニル系重合体の重合時に用いられるビニル系化合物を用いることができるが、前記（イ）の製造方法に記載された以外に、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシビニルエーテル、N-メチロールアクリルアミド等の水酸基を含むビニル系化合物を用いることもできる。

【0059】以上説明したシリル基含有ビニル系重合体の具体的な例としては、例えば下記一般式（e）で表される化合物等が挙げられる。

一般式（e）

【0060】

【化10】



【0061】一般式（e）において、R¹¹及びR¹²は、水素原子又はメチル基である。R¹³は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等の炭素数1～6のアルキル基である。R¹⁴は、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の炭素数1～4のアルキレン基である。R¹⁵は、一般式（e）で説明したR⁹と同様である。又一般式（e）において、比（m

／(1+m)) としては、0.01~0.4が好ましく、0.02~0.2がより好ましい。該シリル基含有ビニル系重合体の数平均分子量としては、2,000~100,000が好ましく、4,000~50,000がより好ましい。

【0062】前記シリル基含有ビニル系重合体の具体的商品としては、鍾淵化学工業(株)製、カネカゼムラック等が挙げられる。

【0063】前記シリル基含有ビニル系重合体の、前記ガスバリア層における含有量としては、10~99体積%が好ましく、30~95体積%がより好ましい。前記シリル基含有ビニル系重合体を、オルガノシラン、オルガノシランの加水分解物、及び、オルガノシランの部分縮合物の少なくともいずれかと混合する場合は、オルガノシラン、オルガノシランの加水分解物、及び、オルガノシランの部分縮合物の少なくとも1種の100質量部に対し、2~2000質量部の割合で配合するのが好ましい。

【0064】前記割合が、2質量部未満であると、得られるガスバリア層の柔軟性が乏しく、クラックが入り易くなり、ガスバリア性が低いことがある一方、2000質量部を超えると、形成されるガスバリア層の緻密性が低くなり、ガスバリア性が低くなることもある。

【0065】—シリル基含有フッ素系重合体—
前記シリル基含有フッ素系重合体は、主鎖がフッ素系重合体からなり、その末端又は側鎖に、加水分解性基及び水酸基の少なくともいずれかと結合したケイ素原子を含むシリル基を有するのが好ましい。該シリル基としては、前記「シリル基含有ビニル系重合体」の項で述べたのと同様のシリル基が総て好適に挙げられる。該シリル基含有フッ素系重合体は、ガスバリア層を後述のように硬化させる場合、そのシリル基中の加水分解性基や水酸基等を、前記オルガノシラン、オルガノポリシロキサン成分等と共縮合させることにより、ガスバリア層に、優れた密着性を付与することができる。

【0066】前記シリル基含有フッ素系重合体における、前記シリル基の含有量としては、ケイ素原子に換算して、シリル基の導入前の重合体に対し、通常、0.001~20質量%程度が好ましい。

【0067】前記シリル基含有フッ素系重合体は、フッ素原子を含有する単量体(以下「フッ素原子含有単量体」と称することがある。)、及び、シリル基を有する単量体を重合して得るのが好ましく、所望により、これらの単量体と共重合可能な他の単量体を含めて重合してもよい。又、該シリル基含有フッ素系重合体においては、その炭素-炭素二重結合において、SiH基を含有するヒドロシラン化合物を付加させてもよい。

【0068】前記フッ素原子含有単量体としては、例えば、1以上の重合性の不飽和二重結合基、及び、1以上のフッ素原子を有する化合物を挙げることができる。こ

れらのフッ素原子含有単量体としては、例えば、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、3,3,3-トリフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレンなどのフルオロオレフィン類；

【0069】一般式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{Rf}$ (Rfは、フッ素原子を含むアルキル基又はアルコキシアルキル基を表す。)で表される(フルオロアルキル)ビニルエーテル、(フルオロアルコキシアルキル)ビニルエーテル類；パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、パーフルオロ(ブチルビニルエーテル)、パーフルオロ(イソブチルビニルエーテル)等のパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)類；パーフルオロ(プロボキシプロピルビニルエーテル)等のパーフルオロ(アルコキシアルキルビニルエーテル)類；2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロブチル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロヘキシル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロオクチル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロデシル)エチル(メタ)アクリレート、1H,1H,5H-オクタフルオロベンチル(メタ)アクリレート、1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオロデシル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタデカフルオロオクチル(メタ)アクリレート等のフッ素含有(メタ)アクリル酸エステル類等が挙げられる。これらのフッ素原子含有単量体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。特に、フッ素原子含有単量体としては、ヘキサフルオロプロピレン及びパーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテル、又は、ヘキサフルオロプロピレン及びパーフルオロアルコキシアルキルパーフルオロビニルエーテルを組み合わせて使用するのが好ましい。前記重合の際の、全単量体における、フッ素原子含有単量体の含有量としては、1~98質量%が好ましく、5~90質量%がより好ましい。

【0070】前記シリル基を有する単量体としては、前記「シリル基含有ビニル系重合体」の項で説明した一般式(d)で表されるシラン化合物等が挙げられ、該シラン化合物としては、前記「シリル基含有ビニル系重合体」の項における(ロ)の製造方法で用いられるシラン化合物の各具体例が総て好適に挙げられる。

【0071】前記他の単量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、i-アミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシ

ル(メタ)アクリレート、*n*-オクチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の炭素数1~12のアルキル基を持つ(メタ)アクリレート単量体; スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メトキシスチレン、2-ヒドロキシメチルスチレン、4-エチルスチレン、4-エトキシスチレン、3, 4-ジメチルスチレン、2-クロロスチレン、3-クロロスチレン、4-クロロ-3-メチルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、2, 4-ジクロロスチレン、2, 6-ジクロロスチレン、1-ビニルナフタレン等の芳香族ビニル単量体; ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアミル(メタ)アクリレート、ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート; アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ化合物;

【0072】ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等の多官能性単量体; ビニルグリシジルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシブチルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル等のヒドロキシアルキルもしくはグリシジルビニルエーテル類; アリルグリシジルエーテル、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、4-ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテル等のアリルエーテル類;

【0073】メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、*t*-ブチルビニルエーテル、*n*-ペンチルビニルエーテル、*n*-ヘキシルビニルエーテル、*n*-オクチルビニルエーテル、*n*-ドデシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテルもしくはシクロアルキルビニルエーテル類; (メタ)アクリルア

ミド、*N*-メチロール(メタ)アクリルアミド、*N*-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、*N*, *N'*-メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイミド等の酸アミド化合物; 塩化ビニル、塩化ビニリデン、脂肪酸ビニルエステル化合物等のビニル化合物; 1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-ネオペンチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、2-シアノ-1, 3-ブタジエン、イソプレン、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基等の置換基で置換された置換直鎖共役ペンタジエン類、直鎖状又は側鎖状の共役ヘキサジエン等の脂肪族共役ジエン; (メタ)アクリル酸、フマル酸、イタコン酸、モノアルキルイタコン酸、マレイン酸、クロトン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等のエチレン性不飽和カルボン;

【0074】アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル; 4-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン等のピペリジン系モノマー; ジカプロラクトン等が挙げられる。これらの他の単量体は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0075】前記重合の際、全単量体における、前記他の単量体の使用量としては、1~98質量%が好ましく、5~90質量%がより好ましい。

【0076】前記ビドロシラン化合物としては、前記「シリル基含有ビニル系重合体」における(イ)の製造方法で用いられるビドロシラン化合物で述べたのと同様のビドロシラン化合物が好適に挙げられる。前記重合の際、全単量体における、前記ビドロシラン化合物の使用量としては、1~98質量%が好ましく、5~90質量%がより好ましい。

【0077】前記シリル基含有フッ素系重合体を製造する際の重合方法としては、例えば、一括して単量体を添加して重合する方法、単量体の一部を重合した後、その残りを、連続的又は断続的に添加する方法、又は、単量体を、重合の始めから連続的に添加する方法等が挙げられる。これらの重合方法は適宜組み合わせる重合してもよい。好ましい重合方法としては、溶液重合等が挙げられる。溶液重合に使用される溶媒は、通常のものを使用できるが、そのうちケトン類、アルコール類が好ましい。この重合方法において、重合開始剤、分子重調整剤、キレート剤、及び、無機電解質等は、公知のものを適宜使用することができる。以上のシリル基含有フッ素系重合体の重量平均分子量としては、1, 000~5, 000, 000が好ましく、5, 000~300, 000

がより好ましい。

【0078】前記シリル基含有フッ素系重合体の、前記ガスバリア層における含有量としては、10～99体積%が好ましく、30～95体積%がより好ましい。

【0079】前記シリル基含有フッ素系重合体を、オルガノシラン、オルガノシランの加水分解物、及び、オルガノシランの部分縮合物の少なくともいずれかと混合する場合は、オルガノシラン、オルガノシランの加水分解物、及び、オルガノシランの部分縮合物の少なくとも1種の100質量部に対し、2～2000質量部の割合で配合するのが好ましい。

【0080】前記割合が、2質量部未満であると、形成されるガスバリア層にクラックが入り易く、ガスバリア性が低下することがある一方、2000質量部を超えると、形成されるガスバリア層における耐候性が悪化することがある。

【0081】— ポリビニルアルコール・エチレンービニルアルコール共重合体 —

前記ポリビニルアルコールは、一般にポリ酢酸ビニルをケン化して得られるものであり、酢酸基が数%残存している部分ケン化ポリビニルアルコールでも、酢酸基が数%以下しか残存していないが、若しくは酢酸基が残存しない完全ケン化ポリビニルアルコールまで含み、特に限定はないが、シラノール変性ポリビニルアルコール、けん化度がモル百分率で70%以上のポリビニルアルコール等が好ましい。

【0082】前記ポリビニルアルコールの具体例としては、(株)クラレ製、RSポリマーRS-110(ケン化度=99%、重合度=1,000)、同社製、クラレポパールLM-2050(ケン化度=40%、重合度=2,000)、日本合成化学工業(株)製、ゴーセノールNM-14(ケン化度=99%、重合度=1,400)等が挙げられる。

【0083】前記エチレンービニルアルコール共重合体は、エチレンー酢酸ビニル共重合体のケン化物、即ち、エチレンー酢酸ビニルランダム共重合体をケン化して得られるものであり、酢酸基が数%残存している部分ケン化物でも、酢酸基が数%以下しか残存していないが、若しくは酢酸基が残存しない完全ケン化物まで含み、特に限定されるものではない。エチレンービニルアルコール共重合体中のエチレン含量としては、25～50モル%が好ましく、30～45モル%がより好ましい。

【0084】前記エチレンービニルアルコール共重合体の具体例としては、(株)クラレ製、エパールEP-F101(エチレン含量=32モル%)、日本合成化学工業(株)製、ソアノールD2908(エチレン含量=29モル%)等が挙げられる。

【0085】前記ポリビニルアルコール及びエチレンービニルアルコール共重合体における重量平均分子量としては、1,000～1,000,000が好ましく、1

0,000～200,000がより好ましい。これらのポリビニルアルコール及びエチレンービニルアルコール共重合体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0086】前記ポリビニルアルコール及びエチレンービニルアルコール共重合体は、ガスバリア性、耐候性、耐有機溶剤性、透明性、熱処理後のガスバリア性等に優れ、又、前記オルガノシラン、オルガノポリシロキサン成分と共縮合することにより、優れた塗膜性能を付与することができる。

【0087】前記ポリビニルアルコール及びエチレンービニルアルコール共重合体成分の、前記ガスバリア層における含有量としては、10～99体積%が好ましく、30～95体積%がより好ましい。前記ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体を、オルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物、及び、オルガノシランの部分縮合物の少なくともいずれかと混合する場合は、前記ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体の割合は、前記オルガノシラン、オルガノシランの加水分解物、及び、オルガノシランの部分縮合物の少なくとも1種の100質量部に対し、2～2000質量部の割合で配合するのが好ましい。前記割合が、2質量部未満であると、形成されるガスバリア層にクラックが入り易く、ガスバリア性が低下することがある一方、2000質量部を超えると、形成されるガスバリア層における耐候性が悪化することがある。

【0088】— その他の成分 —

前記その他の成分としては、前述のポリマーを好適に硬化可能な硬化促進剤等が挙げられる。前記硬化促進剤としては、塩酸等の無機酸；ナフテン酸、オクチル酸、亜硝酸、亜硫酸、アルミン酸、炭酸等のアルカリ金属塩；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ性化合物；アルキルチタン酸、リン酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸等の酸性化合物；エチレンジアミン、ヘキサレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、テトラエチレンペンタミン、ピペリジン、ピペラジン、メタフェニレンジアミン、エタノールアミン、トリエチルアミン、エボキシ樹脂の硬化剤として用いられる各種変性アミン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミン系化合物、(C₄H₉)₂Sn(O₂CO₂C₁₁H₂₃)₂、(C₄H₉)₂Sn(O₂COCH=CHCOOCH₃)₂、(C₄H₉)₂Sn(O₂COCH=CHCOO₂C₄H₉)₂、(C₈H₁₇)₂Sn(O₂CO₂C₁₁H₂₃)₂、(C₈H₁₇)₂Sn(O₂COCH=CHCOOCH₃)₂、(C₈H₁₇)₂Sn

(OCOCH=CHCOOC₄H₉)₂、(C₈H₁₇)₂Sn(OCOCH=CHCOOC₈H₁₇)₂、Sn(OCOCC₈H₁₇)₂等のカルボン酸型有機スズ化合物；(C₄H₉)₂Sn(SCH₂COOC₈H₁₇)₂、(C₄H₉)₂Sn(SCH₂COOC₈H₁₇)₂、(C₈H₁₇)₂Sn(SCH₂COOC₈H₁₇)₂、(C₈H₁₇)₂Sn(SCH₂CH₂COOC₈H₁₇)₂、(C₈H₁₇)₂Sn(SCH₂CH₂COOC₈H₁₇)₂、(C₈H₁₇)₂Sn(SCH₂COOC₁₂H₂₅)₂、

【0089】

【化11】

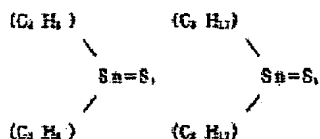


O

【0090】(C₄H₉)₂Sn(SCH₂COOC₈H₁₇)₂等のメルカプチド型有機スズ化合物；

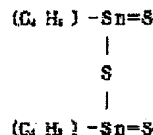
【0091】

【化12】



【0092】

【化13】



【0093】等のスルフィド型有機スズ化合物；(C₄H₉)₂SnO、(C₈H₁₇)₂SnO、又は(C₄H₉)₂SnO、(C₈H₁₇)₂SnO等の有機スズオキシドとエチルシリケート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フタル酸ジオクチル等のエステル化合物との反応生成物等の有機スズ化合物等が使用される。これらの硬化促進剤の、前記ガスバリア層における割合としては、ガスバリア層組成物の固形分100質量部に対し、0.5～50質量部が好ましく、0.5～30質量部がより好ましい。

【0094】＜ガスバリア層の形成方法等＞前記ガスバリア層の形成方法としては、ガスバリア性の向上の点で、前記無機粒子を生成し得る無機粒子生成物質、及び、前記有機素材等を含むガスバリア層形成用塗布液を、前記プラスチックフィルム上に塗布し形成するのが好ましい。該塗布の方法としては、特に制限はなく、グラビアコート、ロールコート、ドクターナイフ法、ダイコート、ディップコート、バーコート法等のコーティン

グ法が挙げられる。

【0095】前記無機粒子生成物質としては、例えば、テトラブトキシジルコニウム等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。前記ガスバリア層の形成においては、前記塗布の後適宜加熱し、有機素材を硬化させることにより、前記無機粒子が好適に生成され、ガスバリア性に極めて優れるガスバリア層が形成される。この場合、前記ガスバリア層形成用塗布液に、予め硬化促進剤等を含有させておいてもよい。前記加熱の温度としては、有機素材の材質及び組成等により異なるが、50～300℃程度が好ましい。該加熱の時間としては、0.5～60分程度が好ましい。

【0096】尚、前記ガスバリア層形成用塗布液は、前記無機粒子生成物質及び前記有機素材を、同時に所定溶媒に添加し調製してもよく、予め各々を所定溶媒に溶解させたものを混合し調製してもよい。また、前記有機素材は、前記無機粒子生成物質の存在下で、その単量体を合成して得てもよい。

【0097】前記ガスバリア層の厚みとしては、0.1～10μmが好ましく、1～5μmがより好ましい。前記厚みが、0.1μm未満であると、ガスバリア性が充分でないことがある一方、10μmを超えると、弾性化・経年化の点で充分でないことがある。

【0098】【水蒸気バリア層】前記水蒸気バリア層における水蒸気透過率としては、温度0～40℃、湿度90%RHの条件で2g/m²・day以下である必要がある。又、温度25℃、湿度90%の条件で2g/m²・day以下であるのが好ましく、この条件で0.5g/m²・day以下であるのが更に好ましい。前記水蒸気透過率(0～40℃、湿度90%RH)が、2g/m²・dayを超えると、高湿度下において良好なガスバリア性を示さず、液晶の性能が維持できない。

【0099】前記水蒸気バリア層の材料としては、例えば、ノルボルネン系樹脂等が好適である。尚、ノルボルネン系樹脂の水蒸気透過率(温度25℃、湿度90%RH)は、1.00μm当たり、通常0.2g/m²・day程度である。

【0100】前記ノルボルネン系樹脂は、ノルボルネン骨格を繰り返し単位として有してなり、その具体例としては、特開昭62-252406号公報、特開昭62-252407号公報、特開平2-133413号公報、特開昭63-145324号公報、特開昭63-264626号公報、特開平1-240517号公報、特公昭57-8815号公報、特開平5-39403号公報、特開平5-43663号公報、特開平5-43834号公報、特開平5-70655号公報、特開平5-279554号公報、特開平6-205985号公報、特開平7-62028号公報、特開平8-176411号公報、特開平9-241484号公報等に記載されたもの

が好適に利用できるが、これらに限定されるものではない。また、これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

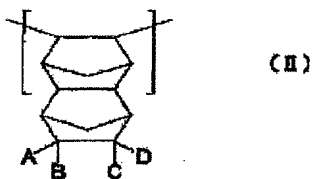
【0101】本発明においては、前記ノルボルネン系樹脂の中でも、下記構造式(Ⅰ)～(Ⅴ)のいずれかで表される繰り返し単位を有するものが好ましい。

【0102】

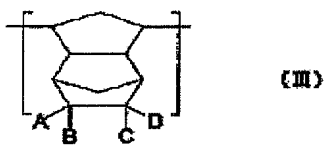
【化14】



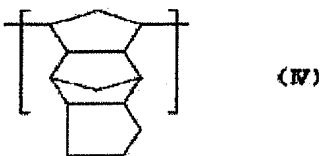
(Ⅰ)



(Ⅱ)



(Ⅲ)



(Ⅳ)

【0103】前記構造式(Ⅰ)～(Ⅴ)中、A、B、C及びDは、各々独立して、水素原子又は1価の有機基を表す。

【0104】また、前記ノルボルネン系樹脂の中でも、下記構造式(V)又は(V')で表される化合物の少なくとも1種と、これと共重合可能な不飽和環状化合物とをメタセシス重合して得られる重合体を水素添加して得られる水添重合体も好ましい。

【0105】

【化15】



【0116】図3は、前記共押出しに好適に用いられる共押出装置の概略構成図である。共押出装置20は、押出タイ22、押出器24、25、及び、張架ロール28、30、32を有する。共押出装置20において、押出器24及び押出器25内に格納された、ガスバリア層3形成用材料及び水蒸気バリア層2形成用材料は、押出タイ22内部に導かれ、押出タイ22の開口部で合流し、各材料が接触し一体化されて積層体34が形成される。押出タイ22内部では、押出器25から導かれる水

蒸気バリア層2形成用材料が二手に分かれ、ガスバリア層3形成用材料を挟んで、水蒸気バリア層2、2形成用材料が配される構成となっている。尚、各材料の密着性が悪い場合には、更に、接着層形成用の押出器を設けてもよい。形成された積層体34は、回転する張架ロール28、30、32により張架され、張架ロール28、30、32の回転に従って移動し、所望の厚みに調整されフィルム状乃至シート状に成形され、適宜延伸等により、本発明の表示装置用基板が製造される。

【0117】また本発明の他の態様として、図2に示すように水蒸気バリア層2上に、ガスバリア層3を塗布形成したフィルムと、水蒸気バリア層2上にガスバリア層3を塗布形成したフィルムとを、ガスバリア層3、3同士が接するように貼合せて、表示装置用基板10を製造することもできる。

【0118】<表示装置用基板の用途等>以上述べた本発明の表示装置用基板では、軽量化・薄型化が容易で、衝撃に強く、ガスバリア性に優れ、広帯域において高性能を示すため、種々の分野の表示装置として利用可能な液晶表示装置に好適に利用可能である。

【0119】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。尚、下記実施例において、酸素透過率及び水蒸気透過率は、前記ガス透過率測定装置（OX-TRAN2/20；モコン社製）により求めた値である。

（実施例1）

ーガスバリア層形成用塗布液の調製ー

ー有機素材含有溶液の調製ー

10質量%シラノール変性ポリビニルアルコールの水/イソプロピルアルコール混合溶液（重量比=7/3）510質量部に、0.01mol%の塩酸水溶液を50質量部加え、40℃に加熱・攪拌した後、メチルトリメトキシシラン50質量部及びテトラエトキシシラン150質量部の混合液を、1.5時間かけて滴下し、更に2時間反応を続けた後、室温まで冷却し有機素材含有溶液を調製した。

【0120】ー無機粒子生成物質の添加・混合及びガスバリア層形成用塗布液の調製ー

テトラブトキシジルコニウム1.5質量部にアセチルアセトン0.5質量部を加え、60℃で30分攪拌後、イソプロピルアルコールを8質量部加えた溶液を、前記有機素材含有溶液に添加し混合した。更に、1%表面処理雲母の水/イソプロピルアルコール混合溶液（水/イソプロピルアルコール重量比=7/3）510質量部を、1時間かけて同様に添加し混合してガスバリア層形成用塗布液を調製した。

【0121】ー表示装置用基板の作製ー

得られたガスバリア層形成用塗布液を、温度20～25℃、湿度55～60%RHの環境で、ノルボルネン樹脂

（日本ゼオン社製；「ゼオノア Z1600」）製フィルム（厚み：100μm、水蒸気透過率（40℃、湿度90%RH）；0.2g/m²・day）表面にバーコーターにて塗布し、ドライオフにて100℃で1.0分間乾燥させ、厚み5μmのガスバリア層（酸素透過率（40℃、60%RH）；100μm当たり0.1cc/m²・day・atm以下）を形成し、このガスバリア層上に同様のノルボルネン樹脂（日本ゼオン社製；「ゼオノア Z1600」）製フィルム（厚み：100μm）を積層し、表示装置用基板を作製した。又、2枚の前記ノルボルネン樹脂製フィルム同士を積層し貼り合わせた構成のものを、比較例1の表示装置用基板とした。

【0122】<酸素透過率の測定>得られた表示装置用基板について、酸素透過率（40℃、90%RH）を求めた。結果を表1に示す。

【0123】（実施例2）実施例1の「無機粒子生成物質の添加・混合及びガスバリア層形成用塗布液の調製」において、「1%表面処理雲母の水/イソプロピルアルコール混合溶液（水/イソプロピルアルコール重量比=7/3）510質量部」を添加しなかったほかは、実施例1と同様にして実施例2の表示装置用基板を作製（ガスバリア層における酸素透過率（40℃、60%RH）；100μm当たり0.1g/m²・day・atm以下）し、実施例1と同様にして各評価を行なった。結果を表1に示す。

【0124】（実施例3）

ーガスバリア層形成用塗布液の調製ー

ー有機素材含有溶液の調製ー

10質量%エチレン-ビニルアルコール共重合体の水/イソプロピルアルコール混合溶液（重量比=3/7）400質量部に、メチルトリメトキシシラン150質量部、テトラエトキシシラン150質量部、30質量%クロイダルシリカのイソプロピルアルコール溶液75質量部、及び、水23質量部を加え、40℃に加熱・攪拌して3時間反応させ有機素材含有溶液を調製した。

【0125】ー無機粒子生成物質の添加・混合及びガスバリア層形成用塗布液の調製ー

テトラブトキシジルコニウム1.5質量部にアセチルアセトン0.5質量部を加え、60℃で30分攪拌後、イソプロピルアルコールを8質量部加えた溶液を、前記有機素材含有溶液に添加し混合した。更に、1%表面処理雲母の水/イソプロピルアルコール混合溶液（水/イソプロピルアルコール重量比=3/7）400質量部を、1時間かけて同様に添加し混合してガスバリア層形成用塗布液を調製した。

【0126】ー表示装置用基板の作製ー

前記ガスバリア層形成用塗布液を用い、実施例1と同様にして厚み5μmのガスバリア層（ガスバリア層における酸素透過率（40℃、60%RH）；0.1cc/m

2・day・atm以下)を有する実施例3の表示装置用基板を得た。

【0127】<ガスバリア層の分析>得られた表示装置用基板のガスバリア層を、実施例1と同様に分析した。結果を表1に示す。

【0128】<酸素透過率の測定>得られた表示装置用基板について、実施例1と同様にして酸素透過率を測定した。結果を表1に示す。

【0129】(実施例4)実施例3の「無機粒子生成物質の添加・混合及びガスバリア層形成用塗布液の調製」において、「1%表面処理番号の水ノイソプロピルアルコール混合溶液(水ノイソプロピルアルコール重量比=3/7)400質量部」を添加しなかったほかは、実施例3と同様にして実施例4の表示装置用基板を作製(ガスバリア層における酸素透過率(40℃、60%RH)；10.0μm当たり0.1cc/m²・day・atm以下)し、実施例3と同様にして各評価を行なった。結果を表1に示す。

【0130】(実施例5)

ーガスバリア層形成用塗布液の調製ー

ー有機素材含有溶液の調製ー

メチルトリメトキシシラン100質量部に、水20質量部を加え、40℃に加熱・攪拌し、3時間反応させ有機素材含有溶液を調製した。

【0131】ー無機粒子生成物質の添加・混合及びガスバリア層形成用塗布液の調製ー

テトラブトキシジルコニウム1.5質量部にアセチルアセトン0.5質量部を加え、60℃で30分攪拌後、イソプロピルアルコールを8質量部加えた溶液を、前記有機素材含有溶液に添加し混合してガスバリア層形成用塗布液を調製した。

【0132】ー表示装置用基板の作製ー

前記ガスバリア層形成用塗布液を用い、実施例1と同様にして厚み5μmのガスバリア層(ガスバリア層における酸素透過率(40℃、60%RH)；1.3cc/m²・day・atm以下)を有する実施例5の表示装置用基板を得た。

【0133】<酸素透過率の測定>得られた表示装置用基板について、実施例1と同様にして酸素透過率を測定

した。結果を表1に示す。

【0134】

【表1】

| | 酸素透過率(cc/m ² ・atm・day) (40℃、60%RH) |
|------|--------------------------------------------------|
| 実施例1 | 0.4 |
| 実施例2 | 1.2 |
| 実施例3 | 0.4 |
| 実施例4 | 1.2 |
| 実施例5 | 25.0 |
| 比較例1 | 400.0 |

【0135】

【発明の効果】本発明によれば、軽量化・薄型化が容易で、衝撃に強く、ガスバリア性に優れ、広帯域において高性能を示す表示装置用基板を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施態様の表示装置用基板を示す概略断面図である。

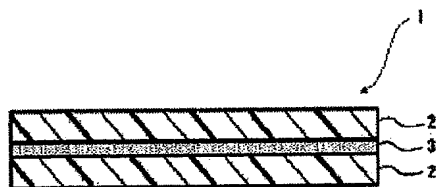
【図2】同別の一実施態様の表示装置用基板を示す概略断面図である。

【図3】本発明の一実施態様の表示装置用基板を製造する方法の一例(共押出法)を説明する概略構成図である。

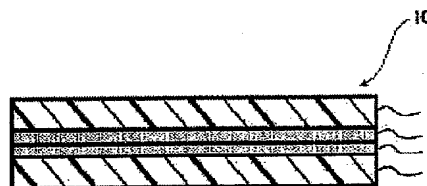
【符号の説明】

- 1、10 表示装置用基板
- 2 水蒸気バリア層
- 3 ガスバリア層
- 20 共押出装置
- 22 押出ダイ
- 24 押出器
- 26 押出器
- 28 張架ロール
- 30 張架ロール
- 32 張架ロール
- 34 積層体

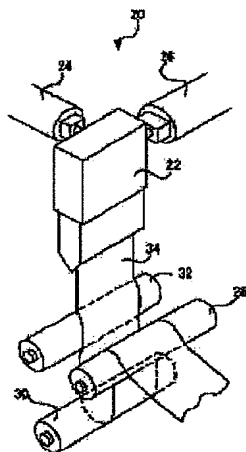
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

| (51) Int. Cl. 7 | 識別記号 | F I | テーマコード (参考) |
|-----------------|-------|----------------|-------------|
| G 0 2 B 1/10 | | G 0 2 F 1/1333 | 5 0 0 |
| G 0 2 F 1/1333 | 5 0 0 | G 0 2 B 1/10 | Z |

(72) 発明者 小関 圭介
静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フィルム株式会社内

F ターム (参考) 2H090 JB03 JB06 JD01 JD08 JD11
JD13
2K009 BB11 CC09 CC26 CC42 DD02
DD06 EE00
4F100 AH06B AK01B AK02B AK52B
BA09 BA06 BA10A BA10C
CA23B EH20 EH46 GB41
JD02B JD04A JD04C JK10
JL03 YY00A YY00C
4J002 BC091 BD051 BD121 BD141
BD151 BD161 BE021 BE031
BE041 BF021 BG071 BG101
BG121 CP031 DE075 DE086
DE096 DE106 DE116 DE126
DE136 DE146 DE236 DE286
DF016 DJ006 DJ018 GR00
GS00